Aus der Abteilung für Zahn- und Kieferersatz (Leiter: Privatdozent Dr. Ziebe)
des Zahnärztlichen Institutes (Direktor: Prof. Dr. Rebel) der Universität Göttingen

1931

Vergleichende Untersuchungen über die Volumenbeständigkeit einiger Abdruckgipsmischungen unter besonderer Berücksichtigung der abkochbaren

---

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Zahnheilkunde der Medizinischen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von
CARL HAAS
Zahnarzt aus Dransfeld

Göttingen 1931

DEUTSCHE ZAHNÄRZTLICHE WOCHENSCHRIFT
Medizinischer Verlag Hans Pusch G. m. b. H., Berlin SW, Stresemannstr. 13

Druck: Hans Pusch & Co., G. m. b. H., Berlin SW

Gedruckt mit Genehmigung
der Medizinischen Fakultät der Universität Göttingen

Dekan: Prof. Gg. B. Gruber
Referent: Priv.-Doz. Dr. Ziebe
Korreferent: Prof. Dr. Rebel

Mündliche Doktorprüfung am 23. Juni 1931

Mit dem gewaltigen Fortschritte, den die Zahnheilkunde in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Prothetik insbesondere durch die gestützte und skelettierte Prothese genommen hat, wurden die Anforderungen an die Genauigkeit der Technik und an die verwendeten Materialien immer größer. Die Materialien sind in verschiedenen Arbeitsprozessen Formänderungen unterworfen, deren genaueste Kenntnis für den Zahnarzt von größter Bedeutung ist, um die Fehlerquellen zu kompensieren oder zu vermindern. Dieses gilt besonders für unsere Abdruckmaterialien.

Durch das Abdrucknehmen wollen wir von Kiefer und Zähnen ein möglichst genaues, naturgetreues Modell herstellen, das die Grundlage für die weiteren Arbeiten bildet.

Ein gutes brauchbares Abdruckmittel muß folgende Eigenschaften haben, die Kantorowicz in acht Forderungen zusammengefaßt hat:

1. Es soll plastisch sein, um möglichst wenig die Weichteile zu verschieben.
2. Es muß leicht in den Mund einzuführen sein.
3. Eine Belästigung bzw. Schädigung des Patienten, z. B durch thermische, chemische und sonstige Reize, muß ausgeschlossen sein.
4. Das Erhärten des plastischen Materials muß trotz Feuchtigkeit (Speichel) und Mundwärme möglichst rasch vor sich gehen.
5. Volumenänderungen dürfen während des Erstarrens nicht vor sich gehen.
6. Der erhärtete Abdruck muß sich leicht aus dem Munde entfernen lassen, ohne daß die Genauigkeit beeinträchtigt oder Zähne und Schleimhaut beschädigt werden.
7. Die Abdruckmasse muß sich nach Herstellung des Modells, also nach dem Ausgießen, gut von dem Positiv entfernen lassen.
8. Das Abdruckmaterial muß hygienisch einwandfrei sein bezüglich Zusammensetzung und Anwendungsmöglichkeit.

Für die Genauigkeit des Abdruckes ist neben der leichten Entfernbarkeit aus dem Munde die Volumenbeständigkeit von größter Bedeutung. Daher wurden in letzter Zeit schon von mehreren Autoren Versuche über die Formänderungen der Abdruckmittel, besonders des Gipses, angestellt.

Der größte Vorzug des Gipses vor den plastischen Abdruckmitteln ist seine Eigenschaft, vollkommen zu erstarren und dadurch auch Körper mit unter sich gehenden Stellen, wie starkgewölbte Zahnkronen, zueinander geneigt stehende Zähne oder kolbige Alveolarfortsätze im Modell fehlerlos wiederzugeben.

Seit seiner ersten Anwendung als reiner Alabastergips wurde er durch Zusätze nach den verschiedensten Gesichtspunkten dauernd verändert und als Abdruckmaterial verbessert. Wegen der hohen Bruchfestigkeit des reinen Gipses, die das Entfernen des Abdruckes aus dem Munde und das Absticheln vom Modell erschwert, erhielt er bestimmte Zusätze zur Erhöhung der Bruchfähigkeit, deren Wirkung auf einer Kohäsionsstörung beruht, wie Talkum, Schlämmkreide, Ton, gepulverten Bimsstein, Infusorienerde usw.

Obgleich hierdurch und durch den Zusatz von Farbmitteln (Englischrot, Eosin, Karmin, Ocker) das Trennen von Abdruck und Modell sehr erleichtert wird, so bleibt die zeitraubende Arbeit des Abstichelns immer noch ein großer Nachteil, da hierbei Beschädigungen, besonders bei einzeln stehenden Zähnen, leicht vorkommen. Aus der Forderung nach einem Material, das diese Manipulation überflüssig macht, entstanden die abkochbaren Gipsmischungen, die geeignete Quellstoffe enthalten.

Schon im Jahre 1913 erschien der abkochbare Kompensationsabdruckgips Nielsin, der sich jedoch nicht durchsetzen konnte, da die Bruchfähigkeit zu gering und er infolge der unscharfen Bruchränder schwer zusammenzusetzen war. Der andere Nachteil, nämlich die Härteverminderung des Modells durch die Einwirkung während längerer Zeit in kochendem Wasser, wurde durch die modernen

abkochbaren Abdruckgipsmischungen (z. B. Xanthano, Hercynia) beseitigt. Bei diesen erfolgt die Trennung vom Modell in Wasser von bereits 80° C.

Vergleicht man nun die Eigenschaften dieser Materialien mit den obigen acht Anforderungen, so sind diese — richtige Verarbeitung vorausgesetzt — nahezu erfüllt. Inwieweit auch die Forderung an die Volumenbeständigkeit dieser neuen Abdruckgipse erfüllt ist, soll der Zweck dieser Arbeit sein.

Bevor die speziellen Untersuchungen gebracht werden, erscheint es erwähnenswert, in kurzen Zügen die Natur des Gipses zu erläutern.

Der Gips findet sich in der Natur in großen Lagern als Gipsstein, ein Kalziumsulfat mit zwei Molekülen Wasser (Dihydrat) von der Formel $CaSO_4+2H_2O$. Hieraus entsteht beim Erhitzen auf 107,3° C (Van t'Hoff) durch Abgabe von 1½ Molekülen Wasser das Halbhydrat ($2\,CaSO_4 + H_2O$). Zur Beschleunigung der Wasserabgabe benutzt man in der Technik höhere Temperaturen, etwa 130—150°, wodurch der im Handel befindliche „gebrannte oder Stuckgips" mehr oder weniger Beimengungen von Anhydrit enthält, die die Erstarrungsfähigkeit umgekehrt proportional beeinflussen.

Nur das besonders reine Produkt des Stuckgipses, der als Alabastergips im Handel ist, wird für unsere Zwecke verwendet. Seine große Bedeutung verdankt der Gips der Eigenschaft, mit Wasser angerührt, zu erstarren.

Diese Eigenschaft verliert der Gips, wenn die Brenntemperatur auf 200 bis 500° C während längerer Zeit erhöht wird, indem er auch das letzte Kristallwasser abgibt und in das Anhydrit übergeht. Rohland erklärt die Reaktionslosigkeit dieses „totgebrannten" Gipses durch die Bildung von völlig geschlossenen komplexen Molekülen, die erst durch Erhitzen auf noch höhere Temperaturen von über 500° C wieder aufgeschlossen werden können.

Der so erhaltene Estrichgips erstarrt sehr viel langsamer und findet daher nur in der Industrie und Bautechnik Verwendung. Bei noch weiterer Steigerung der Temperatur bis über 600° C entsteht wieder ein nicht erhärtungsfähiges Anhydrit.

Der Erstarrungs- und Abbindungsprozeß wird von Rohland in drei Stadien eingeteilt:

1. Lösung,
2. Hydratation,
3. Erstarrung.

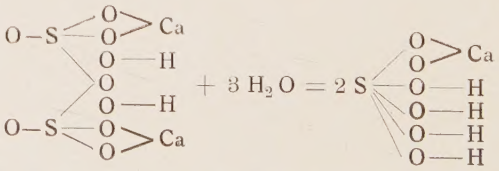
1. Zunächst löst sich Halbhydrat unter Volumenverminderung, und zwar lösen sich nach Kohlrausch in einem Liter Wasser bei 18° 2023 mg Gips. Das Löslichkeitsmaximum liegt bei 35° C.

2. Durch Wasseraufnahme (Hydratation) bildet sich das Dihydrat. Nach Zulkowsky findet dieses durch folgende chemische Reaktion statt.

$$(2\ CaSO_4+H_2O) + 3\,H_2O = 2\,(CaSO_4+2H_2O)$$

in Worten: ein Halbhydrat + 3 Wasser = 2 Doppelhydrat.

Als Strukturformel:



Aus dem Kalziumsalz der Di-Tetrahydroxylschwefelsäure entsteht also das Kalziumsalz der Hexahydroxylschwefelsäure.

3. Daran schließt sich die Auskristallisation des Dihydrats an, sowie das Verwachsen und Verfilzen der Kristalle. Die Dichtigkeit dieses Kristallfilzes bedingt hauptsächlich die Härte der entstehenden steinartigen Masse.

Cavazzi und Traube wollen die Umwandlung und Auskristallisation durch ein kolloidales Zwischenstadium erklärt wissen. Da das Halbhydrat leichter löslich ist als das Dihydrat, so entsteht eine an Halbhydrat übersättigte Lösung, die schließlich in eine kolloidale Lösung übergeht, aus der sich das Dihydrat als Gel abscheidet.

Die Erstarrung ist ein exothermer Prozeß, bei dem also Wärme abgegeben wird. In eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß ein bei 18° C angerührter Alabastergips 19 Minuten nach Beginn der Hydratation eine Temperatur von über 38° C erreichte (Abb. 9).

Die verschiedenen Stadien der Abbindungen gehen mit Volumenänderungen einher. Nach van t'Hoff, Armstrong, Hinrichsen, Weigert und Just zeigt sich die Auflösung des Gipses von einer Kontraktion begleitet, also zu einer Zeit, bei der der Gips noch plastisch ist. Daran schließt sich bei der Gipsausscheidung aus seiner Lösung eine Expansion an. Hieraus folgt die Tatsache, daß nur die Expansion für die Genauigkeit eines Gipsabdruckes oder Modells in Frage kommt.

Wir sind in der Lage, durch Zusatz von gewissen Substanzen (Salze, Säuren oder Basen) die Abbindungszeit und die Expansion zu beeinflussen Diese bezeichnet man als Katalysatoren, wobei zu beachten ist, daß diese Bezeichnung irreführen kann. Denn diese Katalysatoren wirken nicht im chemischen Sinne durch bloße Anwesenheit reaktionstördernd, sondern sie greifen aktiv in den Prozeß ein, sowohl chemisch wie physikalisch, letzteres durch Veränderung der Härte.

Diese Stoffe müssen, wenn sie die Güte des Abdruckgipses erhöhen sollen, sowohl auf die Expansion als auch auf die Abbindungsgeschwindigkeit und Härte einen günstigen Einfluß ausüben. Als solche Zusätze werden hauptsächlich Kochsalz und Kaliumsulfat verwendet.

Nach den Untersuchungen von Hullet und Bakker liegt für NaCl das Löslichkeitsmaximum bei 6 %; dagegen gibt Schoenbeck diesen bei 2,5 % an (Umkehrpunkt der Erhärtungsdauer).

Bevor wir nun zu eigenen Versuchen kommen, sollen in folgendem die Versuchsanordnungen und Ergebnisse aus den wichtigsten Arbeiten beschrieben werden, die sich mit der Frage der Volumenänderung beim Abbinden des Gipses beschäftigen.

Bei der vergleichenden Betrachtung der Versuchsergebnisse einzelner Autoren ist zu beachten, daß die Gipssorten in ihren Eigenschaften ganz verschieden sind. Selbst die unter der Bezeichnung „Alabastergips" laufenden Erzeugnisse weisen oft nicht unerhebliche Unterschiede auf, die durch Korngröße, verschiedenen Reinheitsgrad, Brenntemperatur, Aufbewahrung und Wassergehalt bedingt sind. Diese Variationen wirken sich auf die Versuchsergebnisse in kleinen Aenderungen aus.

Da auch die Zusammensetzung des zum Anrühren verwendeten Wassers von Bedeutung ist, wurde bei den eigenen Versuchen nur destilliertes Wasser benutzt.

Van t'Hoff (1903), der — gemeinsam mit Armstrong, Hinrichsen Weigert und Just — Versuche über die Volumenänderungen beim Abbinden des Gipses ausführte, benutzte dazu, wie er selbst schreibt: „. . . einen kleinen Kolben mit engem Hals; die gewogene Gipsprobe wird hineingebracht, danach eine geschlossene Kapillare angeschmolzen, welche kurz oberhalb des Kolbens einen seitlichen Ansatz mit Hahn trägt. Hier wird der Apparat mit der Luftpumpe verbunden und nach dem Evakuieren in einen mit Gipswasser gefüllten Thermostaten bei 25° gestellt. Durch Oeffnen des Hahns läßt man Gipswasser einströmen, welches statt gewöhnlichen Wassers genommen wird, um beim Anfang und zu Ende des Versuchs dieselbe Flüssigkeit im Kolben zu haben. Nach Schließen des Hahns und Abbrechen der oberen Spitze der Kapillare kann die Ablesung des Niveaus im letzteren an einer Millimeterskala bereits eine Minute nach Einströmen des Gipswassers erfolgen."

Nach dieser Methode, die später modifiziert wurde, konnte er, wie oben schon kurz beschrieben, zunächst eine größere Kontraktion, dann anschließend eine sehr viel geringere Expansion beobachten, so daß man zusammengefaßt mit einer Kontraktion des Gipsbreies zu rechnen hat.

Das vorübergehende Feuchtwerden an der Oberfläche des erhärtenden Gipses ist nach van t'Hoff durch die Expansion während der Auskristallisation erklärt. Im Anfang, während der Gipsbrei noch genügende Plastizität besitzt, können die Poren durch den inneren Druck erweitert werden; der erhärtete Gips kann diesem Druck Widerstand bieten und zwingt so das Wasser aus den Poren an die Oberfläche.

Mit einem ähnlichen Dilatometer untersuchte R. Müller die Volumenänderung des Gipses. Dadurch, daß innerhalb des geschlossenen Gefäßes das in einem halbkugelförmigen Schälchen befindliche Wasser durch Umschütteln mit dem Gips zusammengebracht werden konnte, war an der Kapillare die sofortige Ablesung möglich. Er fand — ähnlich van t'Hoff — eine 10prozentige Kontraktion und erklärt dieses überraschende Ergebnis: „Diese Zusammenziehung betrifft aber nicht die ganze Masse, im Gegenteil dehnt sich diese aus; was sich zusammenzieht, sind die einzelnen Gipsteilchen."

Prothero stellte fest, daß die Hauptausdehnung innerhalb der ersten 10 Minuten stattfindet. Die Expansion wird durch den Zusatz von 12,5prozentigem Kaliumsulfat günstig beeinflußt.

Port erwähnt gelegentlich seiner Untersuchung über den Einfluß von Katalysatoren die Expansion. Ein zur Untersuchung des Temperaturanstieges in den Gipsbrei gestecktes Thermometer kann von dem expandierenden Gips zerdrückt werden, wenn es nicht vor dem Erhärten etwas gelockert wird. Er berichtet an anderer Stelle, „Mac Cullough fand, daß sich Gips, der mit Kalkwasser angerührt ist, nicht ausdehnt, sowohl beim Hartwerden als auch beim Vulkanisieren nicht. Doch muß man zur Herstellung des Kalkwassers abgekochtes Wasser verwenden, Kalkwasser mit gewöhnlichem Brunnenwasser bereitet und einfaches abgekochtes Wasser ohne Kalkzusatz verhindern die Ausdehnung des Gipses beim Erstarren nicht."

Parreidt gibt den Expansionswert bei bzw. nach dem Erhärten des Gipses ohne Zusatz von Katalysatoren mit 1% seiner Länge an und empfiehlt, wie auch Lohmann, als expansionsverhindernden Katalysator Kaliumsulfat. Dagegen verwirft Herder trotz dieser Eigenschaft dieses Salz, da es die Abbindung unzweckmäßig verkürzt.

Herrenknecht: „Möglichst feines Mahlen und zweckmäßiges Anrühren verhindern die Volumenänderung." Zusätze von 1—2% Eisenoxyd (Englischrot) setzen die Erhärtungszeit und die Expansion herab.

Nach Glinzer und Steinbach vergrößert der Gips sein Volumen um 1% und ist selbst bei reichlichem Ueberschuß des Anrührwassers nach dem Abbinden volumenbeständig. Das Verdunsten des überschüssigen Wassers wirkt nicht kontrahierend auf die Masse des Gipses, der nach und nach davon nur poröser wird.

Gysi beobachtete das Zerspringen von Reagensröhrchen beim Erstarren des eingefüllten Gipsbreies. Anzahl und Größe der Sprünge ließen Vergleiche über die Expansion verschiedener Gipssorten zu. In seiner Arbeit über die Fehlerquellen, die beim Abdrucknehmen mit Gips auftreten können, erklärt er das Abheben des Gaumenteils beim oberen Abdrucklöffel durch die von den Löffelrändern behinderte seitliche Expansion, die sich dadurch in der vertikalen Richtung auswirken muß. Die Ausdehnung erhält noch größere Bedeutung beim Herstellen des Modelles — besonders des Oberkiefers — infolge der hinzukommenden vertikalen Ausdehnung und der hier erheblichen und ungleichmäßigen Schichtdicke des Gipses, wodurch das Modell wesentlich verändert wird. Gysi stellt folgendes Gesetz auf:

„Langes Rühren beschleunigt das Hartwerden, vermehrt jedoch die Ausdehnung."

Statt der Kochsalzlösung empfiehlt er 3,7prozentige Kalialaunlösung, die von allen Lösungen die Expansion am meisten herabsetzen soll. Gysi kommt zu dem Resultat:

„Zu dünn gemischt
zu dick gemischt
zu lange gerührt } vermindern die Härte und vermehren die Expansion."

Cavazzi weist auf die erhebliche Volumenzunahme hin, die er am ehesten durch die Annahme erklären möchte, daß das zunächst sich bildende Gipsgel mehr Wasser enthält als das die Kristalle bildende Dihydrat, so daß er die Volumenzunahme auf die Abscheidung von freiem Wasser zurückführt.

Lohmann bemerkte die starke Herabsetzung der Expansion durch K_2SO_4. Herder und Wibbe verwerfen aber diesen Zusatz, da die Abbindung hiervon zu sehr beschleunigt wird. Nach Herder ist der Ausdehnungskoeffizient des Gipses beim Erstarren 0,002; d. h. $^1/_{500}$ seiner Masse.

Ellerbeck benutzte eine Apparatur die später etwas modifiziert, auch Deichmann anwandte. Beide füllten einen Messingzylinder von 26 × 26 mm mit Gips und bedeckten diesen mit einem runden, genau in die lichte Weite des Zylinders passenden Deckglase, das von dem sich ausdehnenden Gips gehoben wurde. Die Bewegung des Deckgläschens beobachtete Ellerbeck mit Hilfe eines kleinen Hebelsystems, das einen Spiegel drehte, dessen Ausschläge durch einen Lichtzeiger sichtbar gemacht wurden. Deichmann benutzte einen Hebel, dessen kurzer, nach unten gerichteter Hebelarm auf der Mitte des Deckglases ruhte, während der lange, horizontale Hebelarm in eine feine Spitze endigte, deren Bewegung in einem ungeklappten Mikroskop abgelesen wurde.

Ellerbeck mißt dem Mischungsverhältnis große Bedeutung bei. Große Wassermengen erhöhen die Expansion; dagegen glaubt er, daß der Zusatz von Katalysatoren hierfür ohne Einfluß sei.

Deichmann erzielte folgende Resultate:

1. K_2SO_4 beeinflußt die Expansion am günstigsten.
2. Schlämmkreide kann von den untersuchten Zusätzen zu Abdruckmassen als der beste betrachtet werden.
3. Eine Wasseranfangstemperatur von 40° C bewirkt eine Verminderung der Expansion.
4. Ferner fand er — nur mit Ellerbeck gemeinsam —, daß große Wassermengen die Expansion erheblich erhöhen. Das günstigste Mischungsverhältnis ist das Mengenverhältnis von Wasser : Gips wie 6 : 10, dessen Expansionskurve er als Normalkurve bezeichnet, und die er zum Vergleich in alle Kurvenbilder einzeichnet.

Bakker konstruierte einen Apparat, dessen Prinzip seither am meisten angewendet wurde. Er behauptet, daß die Expansion so gering sei, daß sie unberücksichtigt bleiben könnte.

Sein Apparat wurde von Simms abgeändert: Die Ausdehnung ist nach 24 Stunden beendet. Je feinkörniger der Gips und je weniger gerührt wird, desto geringer ist die Expansion.

In Anlehnung an diese Apparaturen konstruierte Wibbe folgenden Apparat (Abb. 1), der auch von Wannenmacher benutzt wurde. Zwischen dem mit

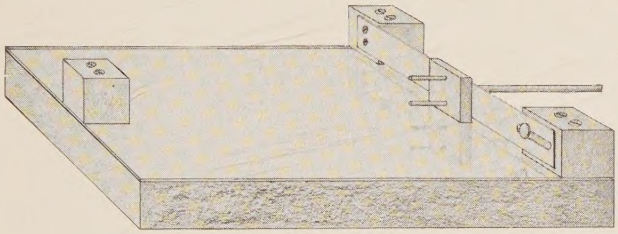


Abb. 1. Apparat nach Wibbe.

der Grundplatte festverbundenen Messingwürfel von 2 cm Kantenlänge (in Abb. 1 links) und der am Federbande befestigten beweglichen Scheibe (2×2×0,5 cm), wird der Behälter (15×2×2 cm), in den der zu untersuchende Gips gefüllt wird, durch zwei vertikal stehende Glasscheiben geschaffen, die mit einer Feder gegen Scheibe und Würfel gedrückt werden. Ueber der eisernen Grundplatte liegt eine dünne Glasplatte, die ein besseres Gleiten des Gipses während seiner Expansion ermöglicht.

Versuchsdurchführung: Glasplatten, Scheibe und Würfel werden mit Vaseline eingefettet. In den Behälter wird Gipsbrei eingeführt; sobald dieser seine Glasur verloren, d. h. eine Konsistenz erreicht hat, in der er noch weich ist, aber nicht mehr fortfließt, werden Feder und Glasplatten entfernt, um jede Reibung der Messingscheibe an den Glasplatten zu vermeiden. Der Gipsblock ist zwischen Würfel und Scheibe eingeschlossen. Jede Volumenänderung wirkt sich auf die Scheibe aus, deren Bewegungen durch eine Hebelübertragung, über die in der Abb. 1 noch sichtbare Messingstange, an dem Ausschlage eines Zeigers abgelesen werden können.

Wibbe untersuchte mit dieser Versuchsanordnung die Expansion und Erhärtungsdauer des Gipses und unterscheidet drei Versuchsgruppen.

1. Einfluß der Anrührzeit auf Expansion und Erhärtungsdauer: Längeres Rühren vergrößert die Expansion und verkürzt die Erhärtungsdauer.
2. Einfluß der Wasseranfangstemperatur auf Expansion und Erhärtungsdauer: Die Wasseranfangstemperatur hat auf die Erhärtungszeit wenig, auf die Expansion so gut wie keinen Einfluß.

   Aus den verschiedenen Mischungsverhältnissen der ersten und zweiten Versuchsgruppe folgert er: Je weniger Wasser dem Gips beigemischt wird, um so schneller erhärtet er, um so größer ist aber auch die Expansion. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch mit denen von Ellerbeck und Deichmann.
3. Einfluß von NaCl-Zusätzen auf Expansion und Erhärtungsdauer: Die Expansion wird wesentlich durch NaCl-Zusatz beeinflußt. Mit steigender NaCl-Konzentration sinkt die Expansion. Ebenso wie Bakker findet Wibbe den Umkehrpunkt für die Erhärtungszeit bei 6prozentiger NaCl-Lösung.

Während Wibbe nur reinen Gips untersuchte, erweiterte Wannenmacher diese Versuche für einige Abdruckgipsmischungen.

In der ersten Versuchsreihe wurde der von ihm verwendete Abdruckgips (100 Gips, 20 Ton, 10 Talkum, 1—2 % Englischrot) mit NaCl-Lösungen von verschiedenen Prozentgehalten hinsichtlich der Expansion geprüft.

„Es konnte festgestellt werden:

1. Abdruckgips ohne NaCl-Zusatz erleidet eine Expansion, welche die Ausdehnung des reinen Gipses noch übertrifft.
2. NaCl-Zusätze verringern die Expansion. Bei einer 6prozentigen NaCl-Lösung liegt das Optimum. Höhere NaCl-Prozentgehalte kommen praktisch nicht in Frage, obwohl sie die Expansion herabsetzen, jedoch die Abbindungszeit erheblich verlängern.
3. Die größte und schnellste Ausdehnung findet in jedem Fall innerhalb der ersten 30 Minuten statt. Sie ist nach Beendigung des Abbindeprozesses nicht abgeschlossen, sondern noch während 24 Stunden nachweisbar."

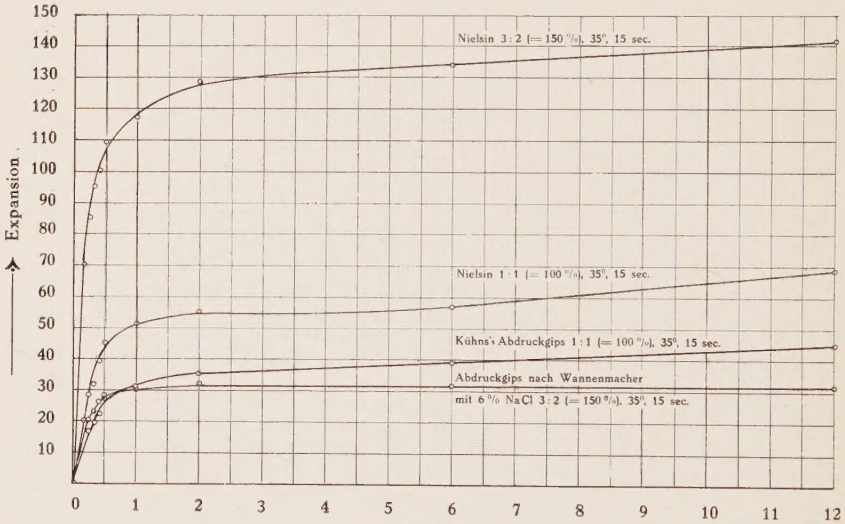


Abb. 2.
Umzeichnung nach Wannenmacher.

In den nächsten beiden Versuchsreihen handelt es sich um Kühns Abdruckgips und um die abkochbare, später noch näher zu besprechende Abdruckgipskomposition Nielsin. In Abb. 2 sind die von Wannenmacher zusammengestellten Kurven wiedergegeben, die einen anschaulichen Vergleich zulassen. „Am meisten dehnt sich also Nielsin aus, während der zuerst genannte Abdruckgips die geringste Volumenänderung erleidet, jedoch auch nicht als ‚ideal' bezeichnet werden kann."

Bennstein ließ den Gipsbrei in Porzellantiegeln erhärten und beobachtete den Stand einer Glaskapillare durch ein Mikrometerfernrohr. Er fand in Uebereinstimmung mit Ellerbeck und Deichmann, daß sich die Expansion mit zunehmender Wassermenge vergrößert.

Solbrig mißt mit folgender einfacher Methode: Zwei Messingwinkel von 5 cm Kantenlänge werden mit den Kanten senkrecht, also vertikal, auf eine Glasplatte gelegt, derart, daß die Winkel ein Quadrat von 5 cm Kantenlänge zwischen sich einschließen und sich leicht gegeneinander verschieben lassen. Zusammen mit der Glasplatte wird also ein nach oben offener Behälter gebildet, der eine Gipsmenge von 5 cm^3 aufnehmen kann. Nach Erhärten des Gipsbreies wird dessen Ausdehnung mit der Mikrometerschraube abgelesen. Auch er fand, wie die meisten Autoren, eine Expansionsabnahme bei steigender Wassermenge.

Während Gysi das Loslösen des Gipses am Gaumenteil beim oberen Abdrucklöfffel mit der durch die Löffelränder behinderten seitlichen Expansion erklärt, nimmt Solbrig als Ursache die verschiedenen Dimensionen der Schichtdicke an, indem sich die dickere Schicht gegenüber der dünneren in stärkerem Maße ausdehnt.

Dudek wollte mit seiner Apparatur eine Methode schaffen, die jeden Zahnarzt, der über ein Mikroskop verfügt, mit wenigen Hilfsmitteln eine Kontrolle der Expansion der Handelsgipse ermöglicht. Auf eine mit Vaseline bestrichene Glasplatte wird um einen fest mit der Platte verbundenen, senkrecht stehenden Stift der Gipsbrei gleichmäßig aufgetragen. In einer Entfernung von 10 cm wird in den Gips ein kleines Stahlplättchen gesteckt, das mit Hilfe eines Sklerometers eine feine Skala erhalten hat. Die Glasplatte wird unter das Mikroskop gebracht, und nun kann die Ausdehnung an der Verschiebung der Skala gegen das Fadenkreuz im Okular abgelesen werden. Seine Resultate lauten:

1. Im Gegensatz zu Deichmann und entsprechend der Ansicht Wibbes ist die Ausdehnung um so größer, je mehr Gips verwandt wird.
2. Die Ausdehnung wächst proportional der Anrührzeit.
3. Im Gegensatz zu Wibbe und übereinstimmend mit Deichmann wurde wahrgenommen, daß bei einer Temperatursteigerung bis zu 40° C die Expansion abnimmt, darüber hinaus dagegen wieder steigt.
4. Bis zu 6 % NaCl-Zusatz findet eine Herabsetzung der Ausdehnung statt, darüber hinaus nimmt die Expansion wieder zu.
5. K_2SO_4-Lösungen vermindern die Expansion in hohem Maße. Bei Verwendung einer 6prozentigen Kaliumsulfatlösung ist die Ausdehnung nahezu Null.
6. (Negative Katalysatoren): $CaCl_2$ beeinflußt die Volumenänderung nicht wesentlich, dagegen Na_2CO_3 ganz wesentlich, und zwar ist die Expansion um so geringer, je konzentriertere Lösungen angewendet werden.
7. Durch abgekochtes filtriertes Kalkwasser wird die Expansion nicht so wesentlich beeinflußt, wie es MacCullough angibt.

Von den drei untersuchten Abdruckgipsen, nämlich 1. Gips-Schlämmkreidegemisch, 2. Kühns Abdruckgips und 3. der von ihm zusammengestellte auskochbare Gips (90 Gips, 10 Stärke) weist der Kühns'sche Abdruckgips in bezug auf die kalte Expansion die besten Resultate auf. Einerseits expandiert er verhältnismäßig wenig, andererseits beeinflußt die Anrührzeit und das Pulver-Wasserverhältnis die Volumenänderung nur unbedeutend.

Rettig konstruierte einen Apparat mit selbsttätiger Schreibvorrichtung, im Prinzip ähnlich der Apparatur von Wibbe, nur daß die Expansion durch die bewegliche Wand über ein Hebelwerk mittels eines Schreibstiftes direkt auf eine Walze aufgezeichnet wurde. Die Beobachtungszeit betrug nur 3½ Stunden, da nach dieser Zeit keine meßbare Ausdehnung mehr stattfand.

Die Ergebnisse der Versuche über den Einfluß auf die Expansion in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis, der Anrührzeit und der Wasseranfangstemperatur faßt er folgendermaßen zusammen: „Ein Gipsbrei dehnt sich beim Hartwerden um so mehr aus, je dicker er nach dem Anrühren ist. Die Dicke, d. h. seine Konsistenz, hängt nun ab von den drei oben genannten Faktoren. Es ist ohne weiteres klar, daß ein Gipsbrei dicker wird, wenn er weniger Wasser enthält. Ebenso wenn er länger gerührt wird. Auch der Einfluß der Wasserwärme ist leicht erklärlich: in heißem Wasser löst sich ein Salz leichter als in kälterem. Man bekommt also einen dünneren Gipsbrei."

Von den drei Faktoren hat die Rührzeit den größten Einfluß auf die Expansion. An zweiter Stelle steht das Mischverhältnis, zuletzt die Wasseranfangstemperatur, bei der Unterschiede von 5—10° kaum das Versuchsergebnis ändern.

Bei den Versuchen mit Katalysatoren stellt er fest, daß Kompositionsgipse, z. B. Kühns Abdruckgips, denselben Gesetzen wie der reine Gips unterworfen sind; nur sind die Unterschiede, die durch die obigen drei Faktoren bedingt sind, nicht mehr so groß. Für die Praxis ist das Kaliumtartrat das geeignetste, da es schon in ganz geringen Mengen günstig wirkt.

Bevor ich meine eigene Versuchsapparatur erkläre, möchte ich über die bisherigen Apparate zusammenfassend sagen:

Diejenigen Autoren, die einen Dilatometer zu ihren Versuchen anwendeten, bemerkten eine starke Kontraktion des Gipses, was trotzdem in keinem Widerspruch mit den Ergebnissen anderer steht, da der Versuchsbeginn zu verschiedenen Zeiten liegt. Van t'Hoff und Müller beginnen schon ihre Beobachtungen zu dem Zeitpunkt des Zusammenbringens von Wasser und trockenem Gipspulver (ohne zu rühren), indem sie ihre Versuchsanordnung rein vom physikalisch-wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachten. Für uns ist die praktische Bedeutung von größerem Interesse, so daß wir bei den Versuchen anrühren, ohne Rücksicht auf die für uns bedeutungslose Kontraktion während des Rührens. Alle anderen Autoren erklären übereinstimmend, daß die Expansion spätestens nach 24 Stunden beendet sei; hingegen beobachtet van t'Hoff eine Ausdehnung noch bis zu

48 Stunden; eine Beobachtung, die wohl durch Wasserverdunstung und Temperatureinflüsse zu erklären ist.

Ferner müssen wir die Versuchsanordnungen von Bennstein, Ellerbeck und Deichmann ablehnen. Diese wollen die Volumenausdehnung innerhalb von festen, an einer Seite offenen Gefäßen messen. Nach unseren Ueberlegungen ist das nicht möglich. Abgesehen von den Fehlern, die infolge der durch die Ausdehnung vergrößerten Reibung entstehen, ist auf folgende bemerkenswerte Tatsache aufmerksam zu machen. Beim Vergleich der Resultate von Ellerbeck, Bennstein und Deichmann fällt auf, daß diese und nur diese im Gegensatz zu allen anderen Autoren eine Vergrößerung der Expansion bei steigendem Wassergehalt nachweisen. Die Erklärung für dieses fehlerhafte Resultat gelingt mit den schon früher erwähnten Ergebnissen van t'Hoffs, der das vorübergehende Schwitzen des Gipses an der Oberfläche durch das aus den Poren infolge der Expansion zum Austreten gezwungene Wasser erklärt. Wenn es nun andererseits durch die festen Wände daran gehindert wird, so muß es sich Platz

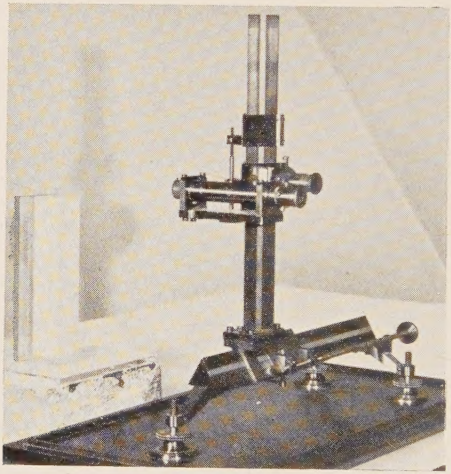


Abb. 3.

schaffen entweder durch Vergrößerung der Poren oder, wenn das wegen der zunehmenden Härte nicht mehr möglich ist, indem durch Schaffung eines kleinen Spaltes zwischen Gips und Gefäßwänden die gesamte Masse gehoben wird. Je größer die zum Anrühren benutzte Wassermenge ist, um so mehr Wasser befindet sich in den Poren und eine um so größere (Pseudo-)Expansion findet statt.

Die Methode nach Dudek ist wohl geeignet, eine ungefähre, wenn auch für den Praktiker genügende Kontrolle zu liefern. Zur Erlangung genauerer Resultate kann man sie jedoch nicht für ausreichend halten.

Die Apparate nach Bakker, Simms, Wibbe und Rettig haben den Nachteil, daß die Ausdehnung mit Hilfe einer Anzahl Hebel, durch Spiegel, Zeiger oder gar Schreibstift sichtbar gemacht wird. In dieser Anordnung sind Fehlerquellen unvermeidlich. Diese entstehen durch Reibung und Widerstand, außerdem infolge der Wärmeableitung in den Eisenblock und in die Messingteile, wodurch eine Ausdehnung der Elemente in der Hebelübertragung hervorgerufen wird.

Bei der Suche nach einer neuen Apparatur sind wir trotzdem von dem Bakkerschen Prinzip ausgegangen, nur waren wir bestrebt, diese Fehler auszuschalten und die Volumenänderung mit Hilfe eines geeigneten, in der Physik oder Technik allgemein gebräuchlichen und anerkannten Meßinstrumentes zu beobachten, das bei größter Einfachheit möglichst genaue Werte liefert.

Da die Fehler in der Hebelübertragung zu suchen sind, so muß die Ablesung mit Apparaturen erfolgen, die möglichst reibungs-, gewichts- und masselos arbeiten. Diese exakte Ablesung ist nur auf elektrostatischem oder optischem Wege möglich. Der erstere etwa durch die von der Gips-

expansion hervorgerufene Beeinflussung des Dielektrikums eines Kondensators, dessen geringe Kapazitätsänderungen mit Hilfe eines abstimmbaren Schwingungskreises und Beobachtungen der Schwebungen beliebig genau gemessen werden können.

Einfacher gestaltet sich der zweite Weg, indem die Endmarke des Gipsprobekörpers durch das Fadenkreuz im Okular eines Mikroskopes oder Fernrohres anvisiert wird. Einen derartigen Apparat fand ich in Gestalt des Kathetometers*).

An einem vertikal stehenden Maßstabe (Abb. 3) ist ein Fernrohr, dessen Achse horizontal gelagert ist, mittels einer Schlittenführung verschiebbar angebracht. Das Fernrohr wird durch vorsichtiges Drehen der Mikrometerschraube so weit in vertikaler Richtung verschoben, bis der zu messende Punkt im Fadenkreuz am Okular des Fernrohres erscheint. Die Stellung desselben wird durch eine Lupe (zur Vermeidung der Parallaxe) am Maßstab abgelesen, was mit Hilfe des Nonius mit einer Genauigkeit bis $^1/_{100}$ mm möglich ist. Um eine genaue

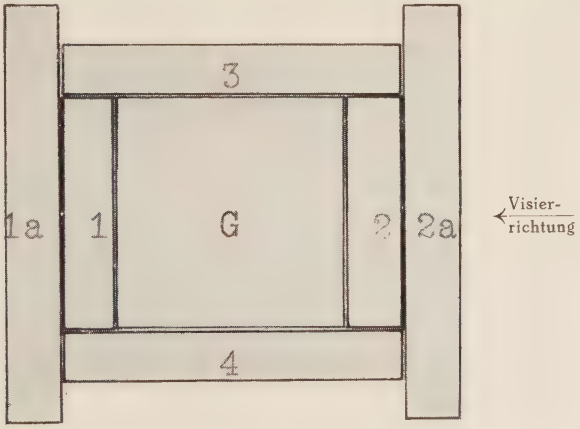


Abb. 4. Grundriß des Gipsbehälters.

Parallelverschiebung auch in horizontaler Richtung zu erreichen, ist dafür eine zweite Mikrometerschraube vorhanden.

Unter Verwendung dieses Längenvergleichsinstrumentes wurde die gesamte Versuchseinrichtung folgendermaßen aufgebaut: Das Kathetometer wird unter Zuhilfenahme einer Libelle durch die Stellschrauben des Dreifußes an einem möglichst erschütterungsfreien Orte so aufgestellt, daß die Maßstabsäule genau vertikal steht.

In einiger Entfernung vor dem Objektiv, die durch die Brennweite des Fernrohres bestimmt ist, in diesem Falle etwa 15 cm, wird auf einer festliegenden Platte eine 7 mm dicke quadratische Glasplatte (G in Abb. 4) von 3 cm Kantenlänge mit einer geeigneten Kittmasse (Wasserglas und Talkum zu einem dicken Brei verrührt) genau horizontal befestigt. Diese Glasplatte ist die Grundfläche des Gipsbehälters, der darauf errichtet wird, dessen Grundriß Abb. 4 zeigt. Von den sechs Glasplatten sind die Platten 1 mit 1a und 2 mit 2a zusammengekittet, wodurch ermöglicht wird, daß nur zwei zweckentsprechend aus Grammophonfederstahl gebogene Bügel die Seitenwände zu einem Behälter von $3 \times 3 \times 15$ cm zusammenhalten. Die Länge aller Platten ist also 15 cm plus Dicke der Grundplatte. Das Material, aus dem die Platten genau zugeschliffen sind, ist völlig ebenes Spiegelglas.

Versuchsdurchführung: Alle Glasplatten werden mit Vaseline eingefettet, dann der Behälter zusammengestellt, in den der Gipsbrei eingefüllt wird. Die obere Fläche wird glatt gestrichen und der Ueberschuß entfernt. Eine Nadel (feinste Nähnadel) mit einer lang auslaufenden feinen Spitze wird derart in die Mitte der Gipsoberfläche eingeführt, daß die Spitze senkrecht nach oben heraus-

*) Aus dem hiesigen Zweiten Physikalischen Institut von Herrn Prof. Frank in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

ragt. Sobald der Gipsbrei eine Konsistenz erreicht hat, in der er gerade nicht mehr fließt, werden drei Seitenwände entfernt. Dieser Zeitpunkt, bei dem der Abbindungsvorgang beginnt, wird leicht an dem Glanzloswerden des Gipses erkannt. Das Entfernen der Platten gelingt in dieser Anordnung einfach und schnell, indem man Platte 1a festhält und zuerst Platte 2a, an der ja Platte 2 befestigt ist, an den überstehenden Kanten abhebt. Dann kann man gut die Platten 3 und 4 nach oben fortziehen, wenn man vorsichtig an ihren jetzt freigewordenen Kanten anfaßt. Die letzte Seitenwand wird nicht entfernt, da sonst die Gipssäule beschädigt würde. Hat man noch Zeit bis zum Mattwerden der Gipsoberfläche, so kann man diese benutzen, um die Nadelspitze schon ungefähr im Fadenkreuz anzuvisieren. Die genaue Einstellung der Nadelspitze erfolgt dann gleich nach Entfernung der Platten, so daß die erste Messung schon etwa eine halbe Minute, nachdem der Gips seine Glasur verloren hat, erfolgt ist. Zum genauen und gleichmäßigen Anvisieren ist eine geeignete künstliche Beleuchtung notwendig, um Aenderungen der Lichtreflexe an der Nadelspitze zu vermeiden, die das Einstellen erschweren.

Jede Volumenänderung des Gipses macht sich nun durch Heben bzw. Senken der Nadel bemerkbar, deren Stand in gleichen Zeitabständen beobachtet wird. Wir messen also die lineare Ausdehnung, die allerdings durch die Reibung von der einen noch stehenden Wand Fehlern unterworfen ist; diese sind jedoch durch Benutzung der völlig ebenen, gut eingefetteten Glasscheibe so gering gehalten, daß sie praktisch vernachlässigt werden können.

Bei den folgenden Versuchen kam es darauf an, die kürzlich im Handel neu erschienenen abkochbaren Abdruckgipse „Xanthano" (von der I. G. Farben-Industrie) und „Hercynia" (von der Firma Ernst Hinrichs, Osterode a. Harz) im Vergleich zu einigen der bisherigen Abdruckgipse hinsichtlich ihrer Expansion zu untersuchen und gleichzeitig die früheren, zum Teil stark abweichenden Resultate einer Nachprüfung zu unterziehen.

Zunächst wurden einige Versuche mit reinem Alabastergips zum Erproben des Apparates und zur Orientierung über die Beobachtungsdauer angestellt. Hieraus und aus den Erfahrungen anderer Autoren ergab sich, daß geringe Schwankungen in der Expansion bei den gleichen Gipssorten, die unter den gleichen Bedingungen angesetzt wurden, vorkamen. Deshalb wurden alle Versuche dreimal durchgeführt und aus den entsprechenden drei Resultaten die Mittelwerte rechnerisch ermittelt, deren graphische Darstellungen in den folgenden Abbildungen gezeigt werden.

Außerdem erwies sich, daß die Expansion, die nach der sechsten Stunde stattfindet, so gering ist, daß sie unberücksichtigt bleiben kann, weshalb in Zukunft die Versuche nur sechs Stunden lang beobachtet wurden.

Zu den Versuchen wurde eine Rührmaschine benutzt, um 1. gleichmäßig zu rühren und 2. die Anrührzeit auf möglichst geringe Zeit beschränken zu können, ohne daß die Homogenität des Breies leidet.

Das Anrühren erfolgte auf folgende Weise: Nachdem gemäß dem vorgesehenen Mischungsverhältnis die entsprechenden Mengen Gips mit der Waage abgewogen und destilliertes Wasser im Mensurglas abgemessen worden war (also Angaben für Gips in g, für H_2O in ccm), wurde beides auf die für den Versuch vorgesehene gleiche Temperatur gebracht. Nun wurde zuerst das Wasser in den Gipsbecher gegossen und dann der Gips vorsichtig eingestreut. Erst wenn der Gips vom Wasser vollständig durchfeuchtet war, wobei durch Aufklopfen des Bechers auf den Tisch nachgeholfen wurde, erfolgte bei genauer Beachtung der Anrührzeit das maschinelle Anrühren. Bei allen Versuchen war darauf zu achten, daß die Umdrehungsgeschwindigkeit der Kurbel möglichst gleichmäßig blieb.

Zum Verständnis der Abbildungen sei erklärt, daß auf der Abszisse des rechtwinkligen Koordinatensystems die Zeit in Stunden aufgetragen ist, wobei die Zeit z = O den Augenblick darstellt, in dem der Gips seine Glasur verliert. Auf der Ordinate sind die Werte der linearen Ausdehnung der 15 cm langen Gipssäule in mm angegeben. Die Umrechnung dieser Werte auf eine Gipssäule von 10 cm Länge mit dem Faktor 2/3 ergibt unmittelbar die lineare Ausdehnung in Prozenten.

Die Zahlen an den Kurven bedeuten der Reihe nach:

1. Mischverhältnis Gips : Wasser in kleinsten Proportionen.
2. Dasselbe in Prozentgehalt des Wassers im Verhältnis zur Menge des Gipses, da diese Art der Angabe einen sofortigen Vergleich der Mischungsverhältnisse zuläßt, ohne erst umrechnen zu müssen.
3. Die Anfangstemperaturen von Wasser und Gips in Celsiusgraden (beide immer von der gleichen Temperatur).
4. Die Anrührzeit in Sekunden.

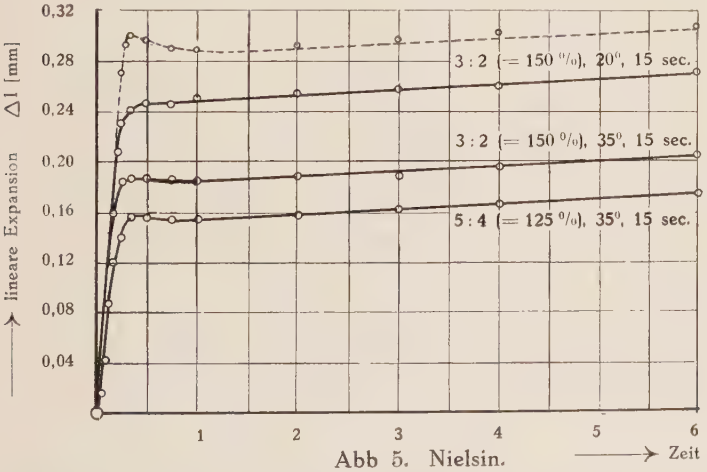


Abb 5. Nielsin.

Zum Vergleich ist in allen Abbildungen die nach Deichmann mit Normalkurve bezeichnete Kurve des reinen Alabastergipses (geliefert von der Firma Ernst Hinrichs, Osterode a. Harz) punktiert eingezeichnet (Mischungsverhältnis 5 : 3 [= 166⅔ %], Temperatur von Wasser und Gips 18° Celsius, Anrührzeit 30 Sekunden).

1. Versuchsreihe: Nielsin
(Hersteller: Berliner Gipswerke.)

Dieses ist der älteste im Handel erschienene abkochbare Abdruckgips, der sich in der Hauptsache aus Gips, Stärke und Dextrin zusammensetzt. Diese Quellstoffe ermöglichen es, daß der Abdruck in kleinen Stückchen selbsttätig vom Modell abflockt. Diesem Vorteil stehen eine Menge Nachteile gegenüber. Nielsin ist noch längere Zeit bröckelig, wodurch der Abdruck in viele Stücke zerfällt, der sich durch die unscharfen Bruchränder schwer zusammensetzen läßt. Durch den Einfluß des kochenden Wassers wird die Härte des Modells beeinträchtigt. Dieser Fehler ist bei den neueren Abkochgipsen beseitigt, indem diese schon im Wasser bei 80° zerfallen.

Zusammenfassend über das Mischungsverhältnis aller untersuchten Abkochgipse sei jetzt schon gesagt, daß möglichst wenig Wasser genommen werden muß, da ein nur wenig erhöhter Wasserzusatz die Bruchfestigkeit

zu weit herabsetzt, so daß die Bruchränder vollkommen verschmiert sind. Deshalb ist in diesem Falle bei Nielsin das Verhältnis 5 : 4 (= 125 %) (Abb. 5) in der Praxis nicht anzuwenden, obwohl die Expansion geringer ist. Das für die Praxis geeignetste Mengenverhältnis ist also bei Nielsin 3 : 2 (= 150 %) mit der für den Patienten angenehmen Temperatur von 35° Celsius.

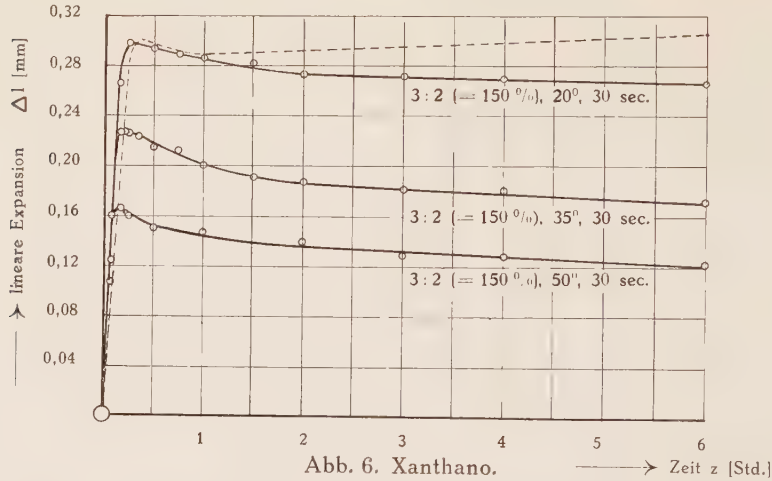


Abb. 6. Xanthano.

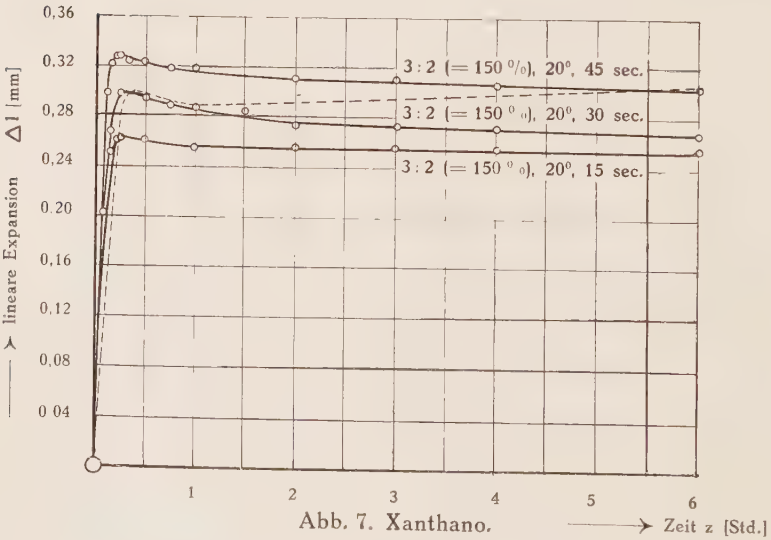


Abb. 7. Xanthano.

2. Versuchsreihe: Xanthano.

Dieser neue Abdruckgips löst sich schon in 80° C heißem Wasser ab, wodurch die Härte des Modells nicht mehr beeinträchtigt wird. Nach dem Ausgießen des mit einem Spezialmittel isolierten Abdruckes und Erhärtung des Modells wird beides zusammen in ein Gefäß mit kaltem Wasser gehängt, das auf etwa 80° erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten wird. Das Gefäß ist nicht zu klein zu wählen, weil die Erwärmung zur einwandfreien Loslösung nicht zu schnell erfolgen darf. Der Ablösungsprozeß kann durch Schütteln oder mit einem Pinsel unterstützt werden.

Nachdem das geeignete Mischverhältnis mit 3 : 2 (= 150 %) festgestellt worden war, wurden die Versuche mit Xanthano eingeteilt in

1. Einfluß der Anfangstemperatur auf die Expansion;
2. Einfluß der Anrührzeit auf die Expansion.

Zu 1. (Abb. 6): Hierbei zeigte sich, daß die Expansion mit steigender Temperatur sehr stark zurückgeht. Leider ist das praktisch nicht zu verwirklichen, da bei Temperaturen über 25° C die Quellstoffe vorzeitig quellen und dadurch dem Abdruckgips die Eigenschaft des automatischen Abflockens nehmen. Xanthano wie auch Hercynia müssen aus diesem Grunde bei einer Temperatur von 20° C angerührt werden, was vom Patienten als zu kalt empfunden wird und daher als Nachteil gewertet werden muß.

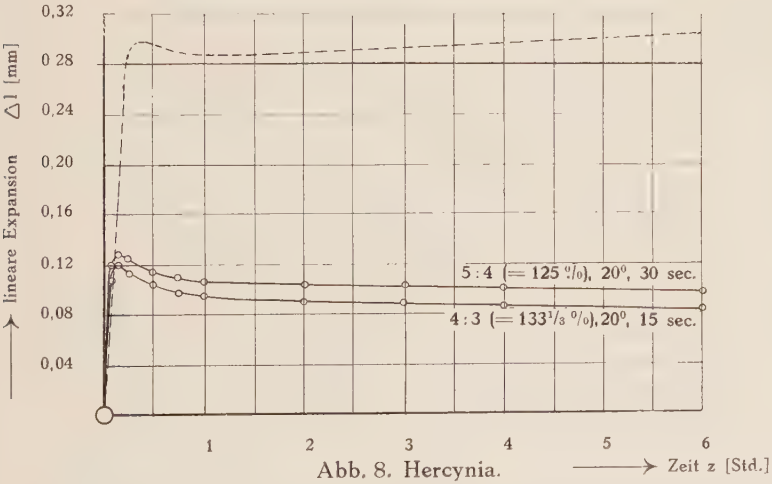


Abb. 8. Hercynia.

Zu 2. (Abb. 7): Aus dem eben gefundenen Resultat ergab sich die Notwendigkeit, alle Versuche mit Xanthano (und Hercynia) bei einer Temperatur von 20° C anzusetzen. Je kürzer die Anrührzeit, je geringer die Expansion.

Von allen Versuchen mit Xanthano erweist sich daher derjenige mit 3 : 2 (= 150 %), 20° C, 15 Sek. als der geeignetste für die Praxis.

3. Versuchsreihe: Hercynia.

Der Gipsbrei im Mischverhältnis (3 : 2 = 150 %) erwies sich als zu dick, da er sich nicht mehr blasenfrei in den Behälter einfüllen läßt. Der Gipsbrei 125 %, 20°, 30 Sek. (Abb. 8) ist noch nach einer halben Stunde so weich, daß er nicht verwendet werden könnte. Es wurde daher noch ein Versuch mit 4 : 3 (= 133⅓ %), 20°, 15 Sek. angestellt. Dieser Gips erhärtet in zweckmäßiger Zeit (nach 4—4½ Minuten), jedoch ist die Bruchfähigkeit so gering, daß er noch nach längerer Zeit bei der Druckprobe zwischen den Fingern zerdrückt werden kann.

Es muß hier noch auf eine weitere unangenehme Eigenschaft von Xanthano und Hercynia hingewiesen werden. Beide sind sehr unangenehm im Geruch und Geschmack, was den Patienten sehr belästigt. Deshalb muß dringend empfohlen werden, geeignete Geschmacks- und Geruchskorrigentien hinzuzusetzen.

4. Versuchsreihe: Kühns' Abdruckgips.

(Herstellerfirma: Ernst Hinrichs, Osterode a. Harz.)

Dieser nicht abkochbare Abdruckgips „wird aus besonders zu diesem Zweck gebranntem Alabastergips hergestellt. Er erhält Zusätze von Infusorienerde, Kaliumsulfat und roter Erdfarbe". (Auskunft der Herstellerfirma.)

Das Mischungsverhältnis 3 : 2 (= 150 %) erwies sich bei den Vorversuchen als ungeeignet, da der Gipsbrei bei einer Rührzeit von nur 15 Sekunden zu dick war. Es wurde daher von diesem Gips nur das Gemisch 1 : 1 (= 100 %), 35°, 15 Sek. untersucht, dessen Expansionskurve in Abb. 11 enthalten ist.

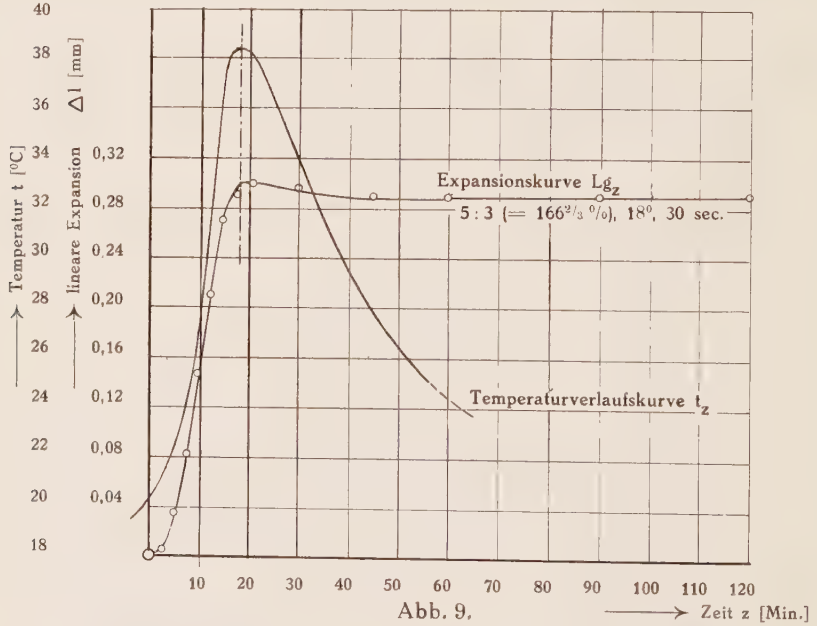


Abb. 9.

Bei allen Versuchen ergaben sich in den graphischen Darstellungen Kurven, die innerhalb der ersten 30 Minuten ein mehr oder weniger ausgesprochenes Maximum zeigen, dies im Gegensatz zu allen anderen Autoren. Wannenmacher sagt nur, daß die größte Expansion innerhalb der ersten 30 Minuten stattfindet. In seinen Abbildungen (vgl. Abb. 2) ist jedoch auch kein Maximum vorhanden.

Folgende Ueberlegung dürfte das Auftreten dieses Maximums erklären: Da der Gips sich bei dem Abbindungsvorgang erwärmt, so ist zwischen einer Expansion, verursacht durch die Abbindung, und einer Expansion, hervorgerufen durch die Temperaturzunahme, zu unterscheiden. Um diese Ueberlegung nachzuprüfen, wurde beim reinen Alabastergips im Parallelversuch der Temperaturverlauf als Funktion der Zeit aufgenommen (Abb. 9). In derselben Abbildung ist über der gleichen Abszisse die entsprechende Gesamtexpansionskurve Lg_z (das ist die Expansion, verursacht sowohl durch die Abbindung als auch durch die Temperaturzunahme) übertragen. Daraus ersieht man, daß Expansions- und Temperaturmaximum zeitlich übereinstimmen.

Würde man gleichzeitig mit der Gesamtexpansion des Gipses seine jeweilige Temperatur bestimmen, so könnte man nach folgender Rechnung

den Verlauf der Expansion Lt ermitteln, die durch die Aenderung der Temperatur allein, unabhängig von der Abbindung, hervorgerufen wird.

Für die lineare Ausdehnung eines Körpers, der auf eine Temperatur t gebracht wird, besteht die Beziehung:

$$l_t = l_o\ (1 + \alpha t),$$

wobei bedeutet:

l_t = Länge der Gipssäule bei Temperatur t°.

l_o = Länge der Gipssäule (150 mm) bei der Temperatur $t_o = 18°$ C (= Ausgangstemperatur des Versuches).

α = linearer Ausdehnungskoeffizient (Temperatur) des Gipses.

$t = t_z - t_o$, wobei t_z jeweils aus der Temperaturverlaufskurve abzulesen ist.

Durch Umformung dieser Gleichung erhält man:

$$l_t - l_o = l_o \cdot \alpha t = L_t.$$

Der Verlauf der Gesamtausdehnungskurve Lt_z ist durch Superposition der Abbindungskurve La_z und der Temperaturexpansionskurve Lt_z zu erklären.

$$Lg_z = Lt_z + La_z, \text{ oder } La_z = Lg_z - Lt_z,$$

d. h. die reine Abbindungskurve La_z, die durch keine Temperaturänderung beeinflußt ist, kann man erhalten, wenn man die Kurve Lt_z von der Kurve Lg_z subtrahiert.

Aus der Skizze (Abb. 10) ist die Gestalt der reinen Abbindungskurve La_z zu ersehen, wie sie sich auf Grund unserer Ueberlegungen gestalten würde.

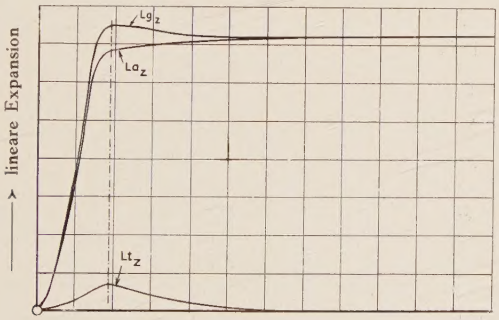


Abb. 10. Skizze. ——→ Zeit z

Von dieser Gestalt sind auch die Kurven früherer Autoren. Fehler in ihren Apparaturen (z. B. Wärmeableitung) und ungenügende Beobachtungsgenauigkeit mögen unseres Erachtens die Ursache sein, daß sie den Einfluß der Temperatur, wie er in unseren Kurven in Erscheinung kommt, nicht wahrnehmen konnten.

Der Verlauf der Kurve Lg_z ist so zu erklären, daß durch den Einfluß der anfänglich starken Erwärmung (von 18 auf 38°) eine weitere Expansion zu der reinen Abbindungsexpansion hinzukommt. Wenn der Gips seine höchste Temperatur (nach 19 Minuten) erreicht hat, ist auch das Maximum der Gesamtexpansion vorhanden. Von hier ab sinkt die Temperatur des Gipses, was eine Längenverminderung zur Folge hat, die am Anfang so stark ist, daß sie sogar größer ist als die Expansion, herrührend von der Abbindung. So kommt es, daß die Kurve Lg_z so lange fällt, bis die durch die Abbindung entstehende Expansion wieder überwiegt. Schließlich nähert sich die Gesamtexpansion asymptomisch dem Endwerte der Expansion.

Bei der vergleichenden Betrachtung aller dargestellten Kurven fällt folgende eigenartige Tatsache auf: Jede Abdruckgipsart liefert ein ganz

charakteristisches Kurvenbild, das auch durch verschiedene Mischungsverhältnisse, Anrührzeiten oder Anfangstemperaturen nicht beeinflußt wird. Hierdurch werden wohl die Expansionswerte verändert, jedoch bleibt der für die betreffende Gipsart eigentümliche Charakter des Gesamtbildes der Kurve erhalten.

Zum Gesamtvergleich wurde aus allen Abbildungen jedesmal das für die Praxis geeignetste Mischungsverhältnis herausgewählt und in Abb. 11 zusammengestellt. Hinsichtlich der Expansion der untersuchten Abdruckgipse ergibt sich nun folgende Reihenfolge:

1. Hercynia mit 0,06 % linearer Expansion,
2. Kühns' Gips mit 0,07 % linearer Expansion,
3. Nielsin mit 0,14 % linearer Expansion,
4. Xanthano mit 0,17 % linearer Expansion.
   (Reiner Alabastergips mit 0,20 % linearer Expansion.)

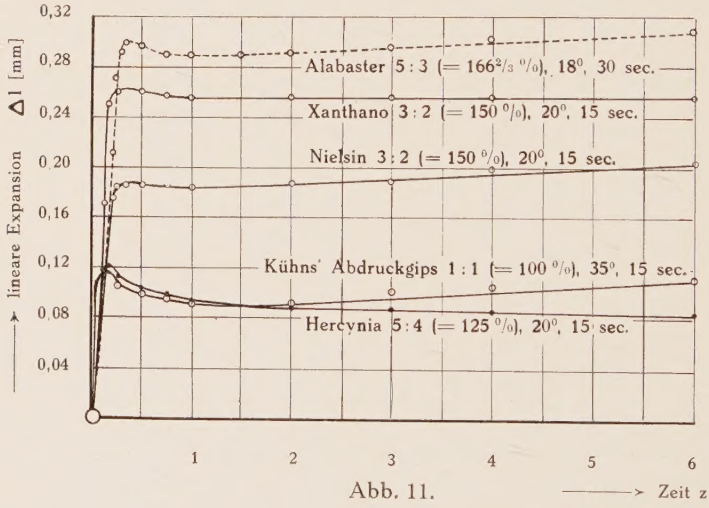


Abb. 11.

Außer der Volumenbeständigkeit sind die untersuchten Abdruckgipsmischungen jedoch auch noch nach anderen Gesichtspunkten zu beurteilen. Im Hinblick auf die Bruchfestigkeit steht Hercynia an letzter Stelle. Die Bruchfestigkeit der abkochbaren Abdruckgipse steht überhaupt sehr hinter der von Kühns' Abdruckgips zurück, so daß sie noch längere Zeit „schmieren", wodurch die Bruchschärfe sehr leidet. Dieses erschwert das Zusammensetzen des Modells, dessen Genauigkeit durch diesen Fehler oft beeinträchtigt wird.

Xanthano wäre von den Abkochgipsen noch am besten zu beurteilen, wenn dieser nicht gerade am meisten expandieren würde, nämlich ungefähr 2½ mal so viel wie Kühns' Gips. Außerdem sind bei Xanthano und Hercynia der unangenehme Geschmack und Geruch und die notwendige Anrührtemperatur von nur 20° C für den Patienten sehr belästigend.

Da wir von der Forderung ausgehen müssen, möglichst viel Fehlerquellen auszuschalten, so ist daraus der Schluß zu ziehen, daß dem Vorteil der untersuchten Abkochgipse zu viele Nachteile gegenüberstehen, um die große Rolle einzunehmen, die ihnen in der augenblicklichen Fachliteratur vorausgesagt wird.

Literaturverzeichnis.

Bakker: The Plaster of Paris and Investment Compoints. The Dental Cosmos May/July 1916.

Bennstein, M.: Untersuchungen am Gips. Dtsch. zahnärztl. Ztg. 1919 Nr. 26 S. 126.

Cavazzi, Alfr.: Das gelatinöse Kalziumsulfat und das „Abbinden" des Gipses. Kolloid-Ztschr. XII. (1913), H. 4 S. 196.

Deichmann, W.: Untersuchungen über die Expansion des Gipses. MonSchr. f. Zahnheilk. **45** (1927), H. 16, S. 739.

Dudek, K.: Ueber die Volumenänderung unserer wichtigsten Abdruckmaterialien mit besonderer Berücksichtigung der kalten Expansion des Gipses. Viertelj. f. Zhkd. 1928 S. 279.

Ellerbeck: The Dental Cosmos 1914.

Glinzer und Steinbach: Das kleine Gipsbuch. 1912.

Gysi: Verhalten des Gipses beim Abdruck. Schweizer Viertelj. f. Zhkd. 1918 Nr. 1.

Hehl, Joh.: Ueber Gips und Gipsuntersuchungen mit besonderer Berücksichtigung für die Zahnheilkunde. Med. Diss. Göttingen. 1922.

Herber: Der Abdruck mit Gips, Zahnärztliche Rdsch. 1919 H. 4 u. 5.

Herrenknecht: Ueber Gips und Gipsabdrücke. Dt. Zahnärztl. WSchr. XII (1909), Nr. 45.

van t'Hoff, Armstrong, Hinrichsen, Weigert und Just: Gips und Anhydrid. Ztschr. f. phys. Chem. **45** (1903), S. 257.

van t'Hoff, J. H., Ein Apparat zur Gipsprüfung, Z. f. phys. Ch. **70** (1910), S. 146. und neuen Hilfsmitteln. Zahnärztl. Rdsch. 1930, Nr. 49, S. 2145.

Hullet: J. phys. Chemie 1901, 5, 556, 643.

Kantorowicz, A.: Handb. der gesamten Zahnheilkunde. Leipzig. 1929. Bd. 1 S. 2.

Köhler, L.: Verbesserung des Gipsabdrucks und des Arbeitsmodelles mit alten und neuen Hilfsmitteln. Zahnärztl. Rdsch.. 1930. Nr. 49, S. 2145.

Lohmann, Der Abdruck mit Gips. Zahnärztl. Rdsch. **27** (1918), Nr. 39, S. 305.

Mac Cullough, P. B.: Non expanding plaster. Internat. Dent. 1904, Ref. von Port in Dt. MSchr. f. Zahnhkd. **23**, 1905, H. 1, S. 52.

Müller, Rich.: Untersuchungen über Gips. Naturwiss. Diss., Tübingen 1904.

Ostwald, W.: Grundlinien der anorganischen Chemie. Leipzig 1919.

Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen. Leipzig 1925.

Parreidt: Handbuch der Zahnersatzkunde. Leipzig 1921.

Port: Ueber Gips. Dt. MSchr. f. Zahnhkd. **23** (1903), Nr. 9, S. 531.

Prothero: Experimente mit Gips. Schweiz. Viertelj. f. Zahnhkd., 1904, H. 4, S. 396.

Rettig, G.: Die Expansion des Gipses bei der Abbindung und die Einwirkung einiger Katalysatoren auf dieselbe. Dtsche. MonSchr. f. Zahnhlkd. **47** (1929), H. 16. S. 831.

Rohland, Paul: Der Stuck- und Estrichgips. Leipzig 1904.

Schoenbeck: Materialienkunde der zahnärztlichen Technik. Berlin 1922.

Simms: Plaster of Paris in Dentistry. The Brit. Dental-Journ. **42** (May 1921, Nr. 10).

Solbrig, O.: Welche Faktoren bedingen die Formveränderungen in dem zahnärztlichen Gußverfahren? Vierteljahrschr. f. Zahnhkd. **38** (1922), H. 1, S. 81.

Traube, J.: Kolloidale Vorgänge beim Binden des Gipses. Kolloid-Ztschr. **25** (1919) H. 2 S. 62.

Wannenmacher, E.: Der Gips als Abdruckmaterial mit besonderer Berücksichtigung seiner Expansion. Dt. MonSchr. f. Zahnhkd. **43** (1925), H. 10, S. 283.

Wendt-Dimkowa, Katja: Ueber ein neues Abdruckverfahren (Xanthano-Abdruckgips). Korr.-Bl. f. Zahnärzte. 1930. H. 12.

Wibbe: Versuche über die Volumenänderung und Erhärtungsdauer des Gipses, unter Berücksichtigung seiner Verwendung in der Zahntechnik. Med. Diss., Freiburg i. B. 1922.

Zulkowski, Karl: Ueber das Erhärten des Gipses. Baumaterialienkunde **4** (1899), Heft 21, 22, S. 330.

Anschrift: Dr. C. H., Göttingen, Bürgerstr. 40.

Lebenslauf.

Am 31. August 1906 bin ich, Carl Haas, als Sohn des Kaufmanns Samuel Haas, in Dransfeld, Prov. Hannover, geboren. Von meinem sechsten bis neunten Lebensjahre besuchte ich in Dransfeld die Volksschule und anschließend in Göttingen die Oberrealschule, an der ich im September 1925 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1926 bis Wintersemester 1926/27 studierte ich zunächst an der Technischen Hochschule in Hannover Elektrotechnik. Die zu diesem Studium erforderliche praktische Ausbildung hatte ich vom 1. Oktober 1925 bis 31. März 1926 im Eisenbahnausbesserungswerk Göttingen, in den dem Sommersemester 1926 folgenden Ferien in den Auto-Zünd-Licht-Werkstätten Hannover und anschließend auf einem Tankschiff des Rhenania-Ossag-Konzerns.

Im Sommersemester 1927 begann ich an der Universität Göttingen das zahnärztliche Studium und legte dort am Anfang des vierten Semesters das zahnärztliche Vorexamen ab. Nach weiteren vier Semestern an der gleichen Universität bestand ich im Dezember 1930 das Staatsexamen.